

ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ

- DIFUZIA : fenomen fizic care constă în pătrunderea moleculelor unei substanțe printre moleculele altei substanțe.
- MISCAREA BROWNIANĂ : mișcarea permanentă și dezordonată a unor particule aflate în suspensie într-un fluid.
- AGITAȚIA TERMICĂ : mișcarea spontană, permanentă și dezordonată a moleculelor, mișcare ce se intensifică la creșterea temperaturii.
- TERMODINAMICA studiază sistemele termodinamice care scimbă energie cu exteriorul sub formă de căldură și de lucru mecanic.

Mărimi caracteristice structurii discrete a substanței

1. masa moleculară = masa unei molecule.

OBS: * $\langle m_0 \rangle = \text{kg}$

* Deoarece masele moleculelor sunt foarte mici, se folosește o altă unitate

- unitatea atomică de masă „u” : este egală cu a 12-a parte din masa izotopului de carbon 12 (^{12}C)

$$1 \text{ u} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

2. masa moleculară relativă = este un număr care arată de câte ori masa unei molecule este mai mare decât unitatea atomică de masă.

$$m_r = \frac{m_0}{u}$$

OBS: * $\langle m_r \rangle = \text{adimensională}$

3. cantitatea de substanță = măsura numărului de particule dintr-un sistem fizic.

OBS: * $\langle \nu \rangle = \text{mol}$

* Cantitatea de substanță este o mărime fundamentală în SI, deci și molul este o unitate fundamentală de măsură

- 1 MOL = cantitatea de substanță a cărei masă exprimată în grame este egală cu masa moleculară relativă a substanței date

Exemplu: $m_r(\text{H}_2\text{O})=18 \Rightarrow 1 \text{ mol H}_2\text{O}$ este o cantitate de apă cu masa de 18 g

4. masa molară = masa unui mol de substanță.

$$\mu = \frac{m}{\nu}$$

m – masa sistemului (kg)

ν – cantitatea de substanță (mol)

OBS: * $\langle \mu \rangle = \frac{\langle m \rangle}{\langle \nu \rangle} = \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$$

Exemplu: $\mu_{\text{O}_2} = 32 \text{ g/mol}$

5. volumul molar = volumul unui mol de substanță.

$V_\mu = \frac{V}{\nu}$	$V = \frac{m}{\rho} \Rightarrow V_\mu = \frac{\mu}{\rho} \quad (1)$
-------------------------	---

V – volumul sistemului (m^3)

ρ – densitatea substanței (kg/m^3)

OBS: * $\langle V_\mu \rangle = \frac{\langle V \rangle}{\langle \nu \rangle} = \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$

* Pentru lichide și solide V_μ depinde de natura substanței și se calculează cu relația (1)

* Pentru gaze aflate în condiții normale de temperatură (0°C) și presiune (1 atm):

$$V_\mu = 22,4 \text{ l/mol} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

6. numărul lui Avogadro = numărul de entități elementare (atomi sau molecule) dintr-un mol de substanță.

$$N_A = \frac{N}{\nu}$$

N – numărul de molecule/atomi din sistem

OBS: * numărul lui Avogadro este o constantă fizică:

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molecule/mol}$$

7. numărul volumic (concentrația moleculară)

$$n = \frac{N}{V}$$

N – numărul de molecule/atomi din sistem

V – volumul sistemului (m^3)

$$\langle n \rangle = \frac{\langle N \rangle}{\langle V \rangle} = \frac{nr.molecule}{m^3} = m^{-3}$$

OBS: *

* numărul lui Loschmidt

$$n_0 = \frac{N_A}{V_\mu} = 2,7 \cdot 10^{25} m^{-3}$$

CONCLUZIE

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_\mu}$$

Noțiuni termodinamice de bază

➤ SISTEM TERMODINAMIC (ST) = este un sistem fizic **finit**, format dintr-un număr foarte mare de particule microscopice (sistem macroscopic) care pot interacționa între ele.

Exemplu: - apa dintr-un pahar, corpul omenesc;

- Universul nu este sistem termodinamic deoarece nu e finit.

○ Clasificarea ST:

- **izolate:** nu schimbă nici energie, nici masă cu mediul exterior (ME)
- **închise:** nu schimbă masă dar schimbă energie cu ME
- **deschise:** schimbă și energie și masă cu ME

➤ STAREA ST = totalitatea proprietăților unui sistem termodinamic la un moment dat.

➤ PARAMETRI DE STARE = mărimile fizice ce descriu starea ST

○ Clasificarea parametrilor de stare:

- **intensivi:** - sunt funcții de punct și pot avea valori diferite în puncte diferite ale sistemului (presiunea, temperatura, densitatea);
- **extensivi:** - caracterizează doar întregul sistem și nu pot fi definiți într-un punct al ST (masa, volumul, cantitatea de substanță, energia internă);
- sunt aditivi ($m = m_1 + m_2 + \dots$)

➤ NUMĂRUL GRADELOR DE LIBERTATE A UNUI ST = numărul parametrilor de stare necesari și suficienți pentru cunoașterea stării ST; acești parametri se numesc **independenți** iar ceilalți, **dependenți**.

○ Clasificarea stărilor ST:

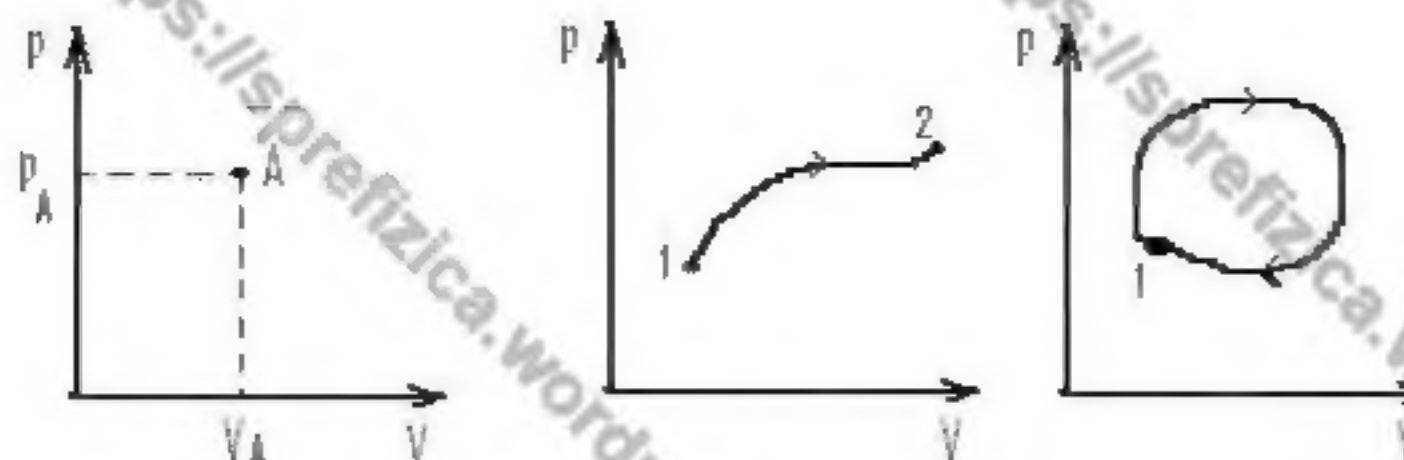
- **stare staționară:** parametri de stare sunt constanți în timp
- **stare nestaționară:** în caz contrar.

Sau

- **stare de echilibru:** dacă sistemul se află într-o stare staționară în condiții de izolare de mediul extern
- **stare de neechilibru:** în caz contrar.

OBS:

1. O stare a unui ST se reprezintă grafic printr-un punct într-o diagramă cu axele de coordonate – doi parametri de stare



a) stare A a unui ST

b) procesul quasistatic, reversibil (12)

c) proces ciclic

2. Starea de echilibru pentru gaze este descrisă complet de valorile presiunii p , volumului V și temperaturii T . Nu toți parametrii de stare care descriu diferite proprietăți ale unui sistem termodinamic au valori independente. Prin folosirea unor relații cunoscute, se poate exprima un parametru de stare în funcție de alți parametri independenți. Expresia matematică care descrie relația între parametri de stare printr-o funcție de forma $p = f(V, T)$ se numește *ecuația termică de stare a gazului*.

➤ **PROCES TERMODINAMIC (TRANSFORMARE DE STARE):** trecerea unui ST dintr-o stare de echilibru în altă stare de echilibru.

○ **Clasificarea proceselor termodinamice:**

- ✓ După natura stărilor intermediare
 - proces **quasistatic**: procesele care se desfășoară foarte lent și în care stările intermediare pot fi considerate stări de echilibru
 - procese **nequasistatice**: procesele care nu sunt quasistatice (nu se poate reprezenta grafic)
- ✓ După posibilitatea desfășurării în ambele sensuri
 - procese **reversibile**: procesul care se desfășoară în ambele sensuri prin aceleași stări intermediare (nu există în natură)
 - procese **ireversibile**: procesul care nu este reversibil
- ✓ După coincidența stării inițiale și finale
 - procese **ciclice**: procesul în care starea inițială (SI) coincide cu starea finală (SF)
 - procese **ne-ciclice**: procesele care nu sunt ciclice

Exemple de procese termodinamice:

Procesele termodinamice care pot apărea în cazul gazelor, considerând $m = \text{const.}$, sunt:

- **Proces izoterm**, dacă pe tot parcursul desfășurării procesului, cantitatea de substanță și temperatura rămân constantă ($T = \text{const.}$);
- **Proces izocor**, dacă pe tot parcursul desfășurării procesului, cantitatea de substanță și volumul rămân constant ($V = \text{const.}$);
- **Proces izobar**, dacă pe tot parcursul desfășurării procesului, cantitatea de substanță și presiunea rămân constantă ($p = \text{const.}$);
- **Proces adiabatic**, dacă pe tot parcursul desfășurării procesului cantitatea de substanță este constantă și procesul se desfășoară fără schimb de căldură cu exteriorul ($Q = 0$).
- **Proces liniar**, dacă pe tot parcursul desfășurării procesului cantitatea de substanță este constantă și raportul p/V este constant.
- **Proces politrop** dacă pe tot parcursul desfășurării procesului cantitatea de substanță și căldura molară sunt constante. (procesle de mai sus sunt politrope, vezi tabel)

Echilibru termic. Temperatura

➤ **POSTULATUL ECHILIBRULUI TERMODINAMIC**

Un ST izolat evoluează spontan și ireversibil spre o stare de echilibru pe care nu o mai părăsește de la sine.

Contactul între un sistem termodinamic și un alt sistem din mediul exterior lui se realizează atunci când sistemul dat nu mai e izolat de mediul exterior, având loc interacțiuni cu celălalt sistem.

Contactul dintre cele două sisteme poate fi:

- **Contact mecanic**, atunci când schimbul de energie dintre sisteme se face prin lucrul mecanic realizat de forțele efectuate de unul dintre sisteme asupra celuilalt;
- **Contact termic**, atunci când schimbul de energie dintre sisteme se face exclusiv prin căldură;
- **Contact prin schimb de substanță** între cele două sisteme.

Starea de încălzire a unui sistem termodinamic format din molecule depinde de mișcarea dezordonată de agitație a moleculelor sale (existența acestei stări poate fi pusă în evidență cu ajutorul simțurilor umane, dar nu poate fi măsurată și cuantificată de acesta).

Echilibrul termic. Realizând un *contact termic* între două corpuri (unul cald și altul rece), fără schimb de energie prin efectuare de lucru mecanic sau schimb de substanță între ele, acestea ajung spontan și ireversibil, după un interval de timp, conform postulatului fundamental al termodinamicii, să aibă aceeași stare de încălzire. În această situație, corpurile nu mai schimbă între ele energie sub formă de căldură și se spune că se află în **echilibru termic**.

Principiul zero al termodinamicii

Două sisteme termodinamice, fiecare aflat în echilibru termic cu al treilea, sunt și ele în echilibru termic. Acest principiu, determinat pe cale experimentală, se numește și **principiul tranzitivității echilibrului termic**.

Temperatura empirică. Unei anumite stări de încălzire a unui sistem termodinamic i se pune în corespondență un parametru numit **temperatura empirică** a sistemului. Pentru un sistem dat, temperatura este un parametru termodinamic *intern* de tip *intensiv*, având valori egale pentru stările de echilibru termodinamic care sunt între ele în echilibru termic și valori diferite pentru stările de echilibru termodinamic care nu sunt în relație de echilibru termic.

Scări de temperatură. Temperatura empirică este cuantificată printr-o mărime unitară numită *grad* și prin definirea convențională în grade a unor scări de temperatură. Măsurarea temperaturii, conform unei scări definite, se realizează cu anumite dispozitive denumite *termometre*.

- **Scara Celsius** cuantificată în grade Celsius ($^{\circ}\text{C}$) este o scară centigradă convențională și are ca temperaturi de referință, prin convenție, valoarea 0°C , corespunzător situației când gheața pură se topește la presiune normală, și 100°C , corespunzător situației când apa pură fierbe la presiune normală.
- **Scara Kelvin**, adoptată în S.I., are fixat punctul zero al scalei la temperatura $-273,15^{\circ}\text{C}$. Temperatura absolută, egală cu zero ($T_0=0\text{K}$), corespunde stării materiei în care ar înceta mișcarea de agitație, termică a moleculelor. Unitatea de temperatură adică Kelvin-ul, are aceeași mărime ca și gradul de pe scara Celsius: $1\text{K}=1^{\circ}\text{C}$
 $T(\text{K})=t(^{\circ}\text{C})+273,15$
- **Scara Fahrenheit** fixează aceleași stări de referință ca și scara Celsius, dar le atribuie alte valori: 32°F , corespunzător situației când gheața pură se topește la presiune normală, și 212°F , corespunzător situației când apa pură fierbe la presiune normală. $t^{\circ}\text{F}=32+1,8t(^{\circ}\text{C})$

Tipuri de termometre

- **Termometrul clasic cu coloană de lichid** este realizat dintr-un corp termometric în care se află mercur, toluen sau alcool, continuat de un tub capilar gradat după o scară de temperatură. Lungimea coloanei de lichid crește linear cu temperatura prin fenomenul de dilatare a lichidului. Notând cu l_0 lungimea coloanei de lichid la 0°C și cu α coeficientul de dilatare a lichidului, lungimea l a coloanei de lichid la temperatura t se calculează cu formula:
$$l = l_0(1 + \alpha \cdot t)$$
- **Termometrul metalic** utilizează o lamă bimetalică formată din două lame având aceeași formă geometrică, solidare între ele și confecționate din două metale diferite și care se dilată diferit la încălzire. Acesta produce curbarea lamei în funcție de temperatura la care se află dispozitivul, tradusă în mișcarea unui ac indicator în fața unei scale gradate.
- **Termometrul cu termocuplu** utilizează variația tensiunii electrice, care apare între sudurile a două metale diferite, când una dintre suduri este la o temperatură mai ridicată decât cealaltă. Această tensiune este măsurată de un milivoltmetru, etalonat prin corespondență într-o scară de temperatură.
- **Termometrul realizat cu dispozitive electronice** utilizează sonde cu structuri semiconductoare care și modifică rezistența electrică la încălzire. Variația intensității curentului care trece prin acestea este măsurat de un miliampermetru care are scara gradată în unități de temperatură.

Mărimi energetice specifice sistemelor termodinamice

Energia internă a unui sistem termodinamic U este o mărime fizică scalară de stare a unui sistem termodinamic. Particulele constitutive ale unei substanțe se află într-o continuă mișcare de agitație termică. La un moment dat, fiecare particulă posedă o energie cinetică dată de natura particulei și de conjunctura în care se află cu particulele vecine. **Căldura** Q este o mărime fizică scalară de proces care măsoară transferul de energie prin contact termic între sistemele termodinamice în procesele care au loc între acestea. Căldura se măsoară, în S.I., în jouli (J), ca și energia. *Caloria* este unitatea de măsură tolerată în tehnică: $1\text{ cal} = 4,18\text{ J}$ (echivalentul caloriei în jouli).

Presiunea p este mărimea fizică scalară numeric egală cu raportul dintre mărimea forței F , care apasă perpendicular pe o

suprafață plană, și aria S a acestei suprafețe: $p = \frac{F}{S}$.

OBS:

1. $[p]_{SI} = \frac{N}{m^2} = Pa$ (Pascal)

2. 1 atmosfera normală = 1 atm $\approx 10^5$ Pa

3. principiul hidrostaticii: diferența de presiune dintre două puncte din interiorul unui fluid aflat în echilibru, este egală cu produsul dintre densitatea fluidului ρ , accelerația gravitațională g și diferența de nivel între cele două puncte Δh .

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \rho g \Delta h, \quad \text{unde } p_1 < p_2$$